

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-111076

(P2001-111076A)

(43)公開日 平成13年4月20日(2001.4.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 L 31/04		C 0 3 C 17/32	A 4 G 0 5 9
C 0 3 C 17/32		C 0 8 G 77/62	4 J 0 3 5
C 0 8 G 77/62		H 0 1 L 31/04	F 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-287867

(22)出願日 平成11年10月8日(1999.10.8)

(71)出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 久保田 悠一

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

Fターム(参考) 4G059 AA01 AC07 AC19 EA05 EA18
EB05 GA01 GA16

4J035 JA03 JB10 LA05 LB01

5F051 BA18 CA15 DA04 EA02 EA10

EA16 EA18 FA04 FA06 GA05

JA05

(54)【発明の名称】 コーティング体および太陽電池モジュール

(57)【要約】

【課題】 長期にわたる屋外設置などにより性能の劣化がない太陽電池モジュールに代表されるように、透光性、耐熱性、耐候性に優れ、製造が容易な保護部材等の部材を有するコーティング体を提供する。

【解決手段】 例えば、透光性および耐熱性を有する樹脂製の基材の少なくとも一方の面に、常圧下、ポリシラザン含有塗布液を塗布し、水蒸気酸化と熱処理して得られたシリカ膜を保護部材として有する太陽電池モジュールとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透光性および耐熱性を有する樹脂製、ステンレス鋼系金属製またはガラス製の基材の少なくとも一方の面に、常圧下、ポリシラザン含有塗布液を塗布し、水蒸気酸化と熱処理をして得られたシリカ膜を有するコーティング体。

【請求項2】 ポリシラザンがペルヒドロポリシラザンである請求項1のコーティング体。

【請求項3】 前記シリカ膜の厚さが $0.01 \sim 15 \mu\text{m}$ である請求項1または2のコーティング体。

【請求項4】 前記基材が樹脂製であり、そのガラス転移点が 65°C 以上であるか、耐熱温度が 70°C 以上である請求項1～3のいずれかのコーティング体。

【請求項5】 前記シリカ膜がさらに紫外線吸収性を有する請求項1～4のいずれかのコーティング体。

【請求項6】 前記シリカ膜がさらに紫外線吸収性の無機微粒子および／または紫外線長波長蛍光変換性有機化合物もしくは有機金属錯体分子を含有する請求項1～5のいずれかのコーティング体。

【請求項7】 前記シリカ膜が有機紫外線吸収剤含有樹脂コーティング層または紫外線吸収ポリマーコーティング層と積層された請求項1～6のいずれかのコーティング体。

【請求項8】 前記基材が少なくともポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、非晶質ポリオレフィン系樹脂製またはポリエステル系樹脂製である請求項1～7のいずれかのコーティング体。

【請求項9】 前記紫外線吸収性の無機微粒子が ZnO 微粒子である請求項6のコーティング体。

【請求項10】 前記シリカ膜が前記基材の片面または両面に形成され、吸水性、透湿性または酸素透過性の樹脂フィルムで構成された基材の含有するアウトガス成分またはオリゴマーの吐出を遮断しパッシベーション膜として機能する真空成膜用基材である請求項1～9のいずれかのコーティング体。

【請求項11】 前記シリカ膜が前記基材の片面または両面に形成され、前記シリカ膜の耐熱性、剛性率および低熱収縮率により常圧または真空中で他の機能性膜を積層形成する際に、前記基材の寸法精度および熱変形を抑え平坦性を維持する成膜用基材である請求項1～9のいずれかのコーティング体。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかのコーティング体を用いた太陽電池モジュール。

【請求項13】 前記シリカ膜を一方の面に有する前記基材を、前記基材の他方の面に設けた緩衝接着層を介して保護部材として有する請求項12の太陽電池モジュール。

【請求項14】 前記保護部材を少なくとも受光面側に有する請求項13の太陽電池モジュール。

【請求項15】 前記保護部材を受光面側とその反対側

の両面に有する請求項14の太陽電池モジュール。

【請求項16】 ステンレス鋼系金属製の基材の片面または両面に絶縁性平坦膜としてシリカ膜を形成した部材を有する請求項12～15のいずれかの太陽電池モジュール。

【請求項17】 ソーダガラス製の基材の片面または両面に Na^+ 非移行性膜としてシリカ膜を形成した部材を有する請求項12～15のいずれかの太陽電池モジュール。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透光性、耐候性、耐熱性、電気絶縁性を有する保護部材、あるいは基材のパッシベーション性が向上した保護部材等の部材を備えたコーティング体、特にこれを用いた太陽電池モジュールに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より太陽電池等のように、透光性、耐候性を必要とし、しかもそれ自身可撓性を有し、巻き取り、展開が必要なモジュールシートの保護部材として種々の高分子材料が検討されている。

【0003】例えば、特開平1-198081号には高分子フィルム基板の上に薄膜太陽電池を形成し、その上に熱可塑性高分子の緩衝粘着フィルム層を介して保護フィルム層を積層したモジュールシートで、前記シートの厚みが $1000 \mu\text{m}$ 以下で、かつその 5mm 幅でのサンプルの曲げ剛性が $100 \text{ kg} \cdot \text{mm}^2$ 以下、好ましくは $10 \text{ kg} \cdot \text{mm}^2$ 以下の集積化 a-Si 太陽電池とすることにより、太陽電池を損傷することなく、不要時には巻き上げることで小さくでき、必要時には展開して使用し、折り曲げが繰り返し可能で可撓性に優れた太陽電池が記載されている。

【0004】また、本出願人による特願平10-54498号には、透光性および耐熱性を有する樹脂製の基材の少なくとも一方の面に、熱硬化性樹脂を含有する緩衝接着層を有するホットメルト材を用いてラミネートした太陽電池が記載されている。

【0005】しかし、これらの高分子材料（すなわち樹脂）を用いた保護部材では、高分子材料の合成上、必ず重合度の低いオリゴマーが存在し、その部分から劣化が始まると考えられ、十分な強度が得られない場合がある。また、高分子材料では、たとえ耐熱性の材料であってもその限度がある。例えば太陽光に直接さらされて昇温した場合、フィルムの熱収縮や熱膨張が生じ、ひいては素子の変形や膜剥離などが起きることがある。また、フィルム状で使用する、反り、しわ、ベコ、たるみなどの問題がある。さらに、長期にわたって屋外に設置される太陽電池では、熱のみならず、雨、風などにもさらされることになるので、吸水性、透湿性、酸素透過性、 NO_x 等の腐食性ガスを含むガスバリアー性、紫外光と

の相互作用によるポリマーの加水分解劣化防止等の耐候性の改善が必要である。また、太陽電池は、太陽光などの光照射によって機能するものであるため、受光面の透光性を損なう材料を用いることができない。さらに、可撓性を保持する必要があるときは、それによる制限がある。

【0006】また、ポリイミド、アラミドフィルム等の高耐熱性フィルムを基材に用いる場合、これらのフィルムは親水性が強いいためフィルムの吸水あるいは吸湿による太陽電池モジュール化時の真空成膜プロセスでのアウトガスが原因となつて、電極材、光電変換膜等の薄膜の膜質低下、基材を含む薄膜積層体のカール、ソリ、ベコが生じたり、熱収縮率、線膨張率係数等の寸法、形状変形に対する因子に対しては悪影響を及ぼす。

【0007】このような透光性、耐候性、耐熱性、耐ガスバリアー性、耐吸水（湿）性、耐化学分離性等を要する保護部材は、太陽電池のみならず、光ディスク、液晶パネルディスプレイやELディスプレイなどの電子デバイス用途や農業用ビニルハウスの塩化ビニル代替品としてなどの農業資材用途などにおいても必要とされる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、透光性、耐熱性、パッシベーション性（ガスバリアー性、オリゴマー吐出防止性、アウトガス低減）、耐吸水（湿）性、化学劣化安定性、寸法形態安定性、表面反射防止性、電気絶縁性、耐紫外光劣化性、ひいては耐候性に優れ、常圧下での成膜が可能であるなど生産性に優れた保護部材等の部材を有するコーティング体を提供することであり、さらには環境負荷の小さい保護部材等の部材を有するコーティング体を提供することである。特に、このような保護部材等の部材を有し、長期にわたる屋外設置などにより性能の劣化がない太陽電池モジュールを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記の本発明によって達成される。

(1) 透光性および耐熱性を有する樹脂製、ステンレス鋼系金属製またはガラス製の基材の少なくとも一方の面に、常圧下、ポリシラザン含有塗布液を塗布し、水蒸気酸化と熱処理をして得られたシリカ膜を有するコーティング体。

(2) ポリシラザンがペルヒドロポリシラザンである上記(1)のコーティング体。

(3) 前記シリカ膜の厚さが0.01～15μmである上記(1)または(2)のコーティング体。

(4) 前記基材が樹脂製であり、そのガラス転移点が65℃以上であるか、耐熱温度が70℃以上である上記(1)～(3)のいずれかのコーティング体。

(5) 前記シリカ膜がさらに紫外線吸収性を有する上記(1)～(4)のいずれかのコーティング体。

(6) 前記シリカ膜がさらに紫外線吸収性の無機微粒子および／または紫外線長波長蛍光変換性有機化合物もしくは有機金属錯体分子を含有する上記(1)～(5)のいずれかのコーティング体。

(7) 前記シリカ膜が有機紫外線吸収剤含有樹脂コーティング層または紫外線吸収ポリマーコーティング層と積層された上記(1)～(6)のいずれかのコーティング体。

(8) 前記基材が少なくともポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、非晶質ポリオレフィン系樹脂製またはポリエステル系樹脂製である上記(1)～(7)のいずれかのコーティング体。

(9) 前記紫外線吸収性の無機微粒子がZnO微粒子である上記(6)のコーティング体。

【0010】(10) 前記シリカ膜が前記基材の片面または両面に形成され、吸水性、透湿性または酸素透過性の樹脂フィルムで構成された基材の含有するアウトガス成分またはオリゴマーの吐出を遮断しパッシベーション膜として機能する真空成膜用基材である上記(1)～(9)のいずれかのコーティング体。

(11) 前記シリカ膜が前記基材の片面または両面に形成され、前記シリカ膜の耐熱性、剛性率および低熱収縮率により常圧または真空中で他の機能性膜を積層形成する際に、前記基材の寸法精度および熱変形を抑え平坦性を維持する成膜用基材である上記(1)～(9)のいずれかのコーティング体。

(12) 上記(1)～(11)のいずれかのコーティング体を用いた太陽電池モジュール。

(13) 前記シリカ膜を一方の面に有する前記基材を、前記基材の他方の面に設けた緩衝接着層を介して保護部材として有する上記(12)の太陽電池モジュール。

(14) 前記保護部材を少なくとも受光面側に有する上記(13)の太陽電池モジュール。

(15) 前記保護部材を受光面側とその反対側の両面に有する上記(14)の太陽電池モジュール。

(16) ステンレス鋼系金属製の基材の片面または両面に絶縁性平坦膜としてシリカ膜を形成した部材を有する上記(12)～(15)のいずれかの太陽電池モジュール。

(17) ソーダガラス製の基材の片面または両面にNa⁺非移行性膜としてシリカ膜を形成した部材を有する上記(12)～(15)のいずれかの太陽電池モジュール。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のコーティング体は、透光性および耐熱性を有する樹脂製の基材やステンレス鋼等のステンレス鋼系の金属（特に金属箔）基材の少なくとも一方の面に、ペルヒドロポリシラザン等のポリシラザンを例えばキシレン等

に溶解した塗布液を塗布し、水蒸気酸化し、それと同時にまたはその後、空気中熱処理して得られたシリカ膜を有するものである。上記の基材は、各種電子デバイスのようなコーティング体の保護部材（例えば保護膜）として存在していてもよく、例えば基板のように、その構成部材として存在していてもよい。

【0012】例えば樹脂基材上に、上述のようなシリカ膜を設けた場合、上記樹脂のもつ可撓性を維持したままで、耐熱性の向上、透光性の維持ないし改善や、基材のパッシベーション性向上、耐吸水（湿）性、化学劣化性、寸法形態安定性、耐紫外線劣化性、さらには表面反射低減性等、多くの特性の向上を図ることができ、かつこれらの複合作用として耐候性を付与することができる。すなわち、水蒸気や酸素透過率が極めて低くなるので、例えば電子デバイスにおいては、それらによる性能劣化を防止できるとともに、長寿命化を図ることができる。また、緻密な膜が得られるため、強度が向上し、耐食性に優れる。さらに、平坦な膜が得られるため、透光性ととともに、光で機能するような電子デバイスにおいては、機能を低下させる要因とはならない。また、基

材とシリカ膜との密着性が良好である。

【0013】また、このようなシリカ膜は、ペルヒドロポリシラザン等のポリシラザン含有塗布液を塗布し、水蒸気酸化と加熱処理（乾燥処理を含む）をすることによって得られるので、一般的に耐熱性が低い樹脂基材に対して、常圧下で、湿式コーティングといった生産性のよいプロセス技術でシリカ膜の成膜が可能となる好適な方法である。低温系でシリカ膜を成膜する方法としてCVDやPVD法があるが、これらに比べると真空成膜装置特有の特別な装置を必要とせず、常圧下の塗布による成膜であるので、製造が容易であり、生産性が向上し、コスト面で有利である。また、基材を100～25 μ m程度まで精密に圧延した、例えばステンレス鋼等の金属箔（フィルム）上に同様のポリシラザンを同様に常圧下で塗布し、水蒸気酸化と熱風乾燥、熱処理（250℃以下）を連続的に施すことによって、平滑で、吸水（湿）性、パッシベーション性、化学安定性、表面強度（硬度）の優れた電氣的絶縁膜を形成することができる。この場合、1000℃をこえる耐熱性が得られ、そのコーティング面の耐摩耗性は機械的摺動部品にも応用

【0014】本発明に用いるガラス転移点T_g65℃以上および／または耐熱温度70℃以上で透光性、耐熱性を有する樹脂製の基材としては、ポリエチレンテレフタ

レートフィルム（T_g69℃）、ポリエチレンナフタレート耐熱フィルム（T_g113℃）；三フッ化塩化エチレン樹脂〔PCTFE：ネオフロンCTFE（ダイキン工業社製）〕（耐熱温度150℃）、ポリビニリデンフルオライド〔PVPDF：デンカDXフィルム（電気化学工業社製）〕（耐熱温度150℃：T_g50℃）、ポリビニルフルオライド（PVF：テドラーPVFフィルム（デュボン社製））（耐熱温度100℃）等のホモポリマーや、四フッ化エチレンーパーフルオロビニルエーテル共重合体〔PFA：ネオフロン：PFAフィルム（ダイキン工業社製）〕（耐熱温度260℃）、四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合体〔FEP：トヨフロンフィルムFEPタイプ（東レ社製）〕（耐熱温度200℃）、四フッ化エチレンーエチレン共重合体〔ETFE：テフゼルETFEフィルム（デュボン社製）〕（耐熱温度150℃）、AFLEXフィルム（旭硝子社製：T_g83℃）〕等のコーポリマー等のフッ素系フィルム；芳香族ジカルボン酸ービスフェノール共重合芳香族ポリエステル（PAR：キャストینگ（鐘淵化学社製エルメック））（耐熱温度290℃：T_g215℃）等のポリアクリレートフィルム；ポリサルホン〔PSF：スミライトFS-1200（住友ベークライト社製）〕（T_g190℃）、ポリエーテルサルホン（PES：スミライトFS-1300（住友ベークライト））（T_g223℃）等の含イオウポリマーフィルム；ポリカーボネートフィルム〔PC：バンライト（帝人化成社製）〕（T_g150℃）；非晶質ポリオレフィン系樹脂〔APO（三井化学製）、シクロオレフィン樹脂；ゼオノア：日本ゼオン（株）（T_g：105～163℃）〕、ファンクショナルノルボルネン系樹脂〔ARTON（日本合成ゴム）〕（耐熱温度164℃：T_g171℃）；ポリメタクリレート樹脂（PMMA）（三菱レーヨン製や住友化学製：T_g80～114℃）；オレフィンーマレイミド共重合体〔TI-160（東ソー社製）〕（T_g150℃以上）、パラアラミド（アラミカR：旭化成）（耐熱温度200℃）、フッ化ポリイミド（耐熱温度200℃以上）、ポリスチレン（T_g90℃）、ポリ塩化ビニル（T_g70～80℃）、セルローストリアセテート（T_g107℃）等が挙げられる。

【0015】このようななかから、目的・用途に応じて、適宜選択して用いればよい。特に、環境浄化の目的などからは非ハロゲン化合物が好ましく、透明性、耐熱性、耐候性が良好なポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、非晶質ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂などが好ましく、これらを少なくとも一部の基材に用いることが好ましい。特に、ポリメチルメタクリレート樹脂は、一般に吸水性があるのでポリシラザンによる低温湿式塗工で得られたシリカパッシベーション膜を少なくともフィルム片面表面に設けることとの組合せは長尺広幅フィルム処理の経済性の観点からも

有効である。

【0016】樹脂基材のガラス転移点 T_g は 65°C 以上、好ましくは 70°C 以上、より好ましくは 80°C 以上、特に 110°C 以上で、その上限は特に規制するものではないが、通常 130°C 程度である。また、耐熱温度ないし連続使用温度は 80°C 以上、好ましくは 100°C 以上、特に 110°C 以上が好ましく、その上限は高いほど好ましく、特に規制するものではないが、通常 250°C 程度である。しかし、保護部材（例えばラミネートフィルム用樹脂基材）としては 80°C 以上あれば良好である。樹脂基材の厚さは、目的・用途や、要求される強度、曲げ剛性等により適宜決められるが、保護部材として用いるときは、通常 $5\sim 150\mu\text{m}$ 、好ましくは $35\sim 135\mu\text{m}$ の範囲である。樹脂基材は一般には薄くなると、表面保護の効果が得難くなり、反対に厚くなると光の透過率が低下する。なお、例えばPMMA（住友化学製のテクノロイR526）は $125\mu\text{m}$ 厚で光透過率が94%弱である。

【0017】なお、透光性を有するとは、可視光領域の光の70%、好ましくは80%以上を透過することをいう。

【0018】樹脂基材は、その分子配向度を示すMOR値（Molecular Orientation Ratio）が、好ましくは1.0～3.0、より好ましくは1.0～2.0、特に1.0～1.8が好ましい。MORが前記範囲内であるとコーティング体の変形が少なくなる。この分子配向度を示すMOR値は、例えばコンバーテック1998.3「マイクロ波分子配向計を応用したフィルム・シートの品質管理」大崎茂芳、Seikei-Kakou Vol.7 No.11 1995「二軸伸延に伴う分子配向挙動」図師泰伸・丹羽貴裕・日比貞雄・永田紳一・谷知等の文献に記載されている。MOR値が大きいほど異方性が大きく、1.0がランダムを表す。

【0019】分子配向度は、同一の樹脂フィルムであっても、その部位によりMOR値が異なることがある。特に二軸伸延法により製造されるフィルムにおいては、伸延のために保持される端部において配向度が高くなる傾向にある。このため、分子配向度に優れた樹脂であっても、使用する樹脂フィルムの各部位について分子配向度を検査し、上記配向度内となっていることを確認した上で用いるとよい。

【0020】MORを測定するには、例えば、試料を回転させながら透過マイクロ波強度を測定することにより得ることができる。すなわち、一定の周波数のマイクロ波電界と、高分子物質を構成する双極子との相互作用は、両者のベクトルの内積に関係し、マイクロ波偏波電界の中で試料を回転させると、誘電率の異方性により、透過マイクロ波強度が変化し、結果として分子配向度を知ることができる。測定に用いるマイクロ波としては、特に限定されるものではないが、例えば4GHz、12GHz

等である。このような原理を応用した測定器として、例えば、新王子製紙（株）社製の分子配向計MOA-5001A、5012A、MOA-3001A・3012A等がある。また、この他にX線回折、赤外線二色性、偏光蛍光法、超音波法、光学法、NMR法等により求めることもできる。

【0021】本発明の樹脂基材上に塗工されるシリカ膜は、ポリシラザンを用いて形成されたものである。このようなシリカ膜の厚さは $0.01\sim 15\mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、さらには $0.05\sim 10\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。このような膜厚とすることで保護膜としての機能が十分となり、かつ可撓性を要するような用途では可撓性を保持することが可能である。これに対し、あまり薄くなりすぎると、保護膜としての機能を果たし得ず、あまり厚くなると可撓性を要する用途ではそれが阻害されやすくなる。

【0022】なお、代表的な湿式塗工でシリカ膜を得るゾル-ゲル法はシリカ転化時大気中 450°C 近くの焼成を必要とし、ヒドロキシ基、アルコキシ基の脱離による重量減が大きく、それ故体積収縮が大きく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の膜厚ではクラックを生じる。しかし、ポリシラザンを用いたシリカ転化では後述の反応機構のため、シリカ転化時重量増加を生じ、体積収縮が小さく、シリカ膜転化時に樹脂フィルムの耐え得る温度で十分にしかもクラックを生じ難くなる。

【0023】また、本発明のシリカ膜は、紫外線吸収性の無機微粒子（好ましくは酸化亜鉛（ ZnO ）微粒子）を、 SiO_2 /無機微粒子の体積比が75/25～55/45となるように含有していることが好ましい。これにより、保護部材として光による紫外線劣化を防止する機能が付与される。

【0024】本発明に用いられるポリシラザンは珪素-窒素結合を持つポリマーであり、 Si-N 、 Si-H 、 N-H 等からなる SiO_2 、 Si_3N_4 等のセラミック前駆体無機ポリマーである。通常、側鎖が全て水素であるペルヒドロポリシラザンが用いられる。ペルヒドロポリシラザンは直鎖構造と6および8員環を中心とする環構造が存在した構造と推定されている。その分子量は、数平均分子量（ M_n ）で約600～2000程度（ポリスチレン換算）であり、液体または固体の物質であり、分子量により異なる。

【0025】これらは、有機溶媒に溶解した溶液状態で市販されており、市販品をそのままポリシラザン含有塗布液として使用することができる。有機溶媒としては、アルコール類を除く、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素やヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ジブチルエーテル等のエーテル類、エステル類などが用いられ、これらの溶媒は塗布液調製に用いることができる。

【0026】ポリシラザン含有塗布液中のポリシラザンの含有量は、目的とするシリカ膜の厚みによっても異な

るが、0.2～3.0wt% 程度である。

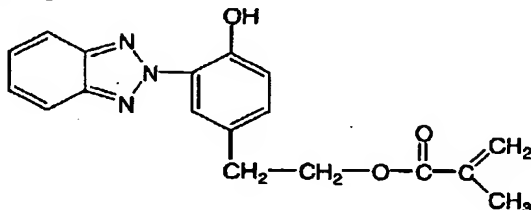
【0027】このほか、無機系の紫外線吸収性の微粒子（好ましくは酸化亜鉛（ZnO）微粒子）をシリカ膜中に含有させる場合は、これらが塗布液中に添加される。微粒子の大きさは、平均粒径で0.01～0.5μmであることが好ましく、ポリシラザンの約25～35vol%を含むことが好ましい。

【0028】ZnOはCdS等の無機半導体粒子と異なり、無公害で、かつ有機物系と比較して、各環境下での耐久性が安定である。このほか、有機物系の紫外線吸収剤として好ましいものもあり、このようなものとしては、反応型紫外線吸収剤とポリマーとを組合せたポリマー型のものが好ましい。

【0029】例えば、反応型紫外線吸収剤としては、下記構造のものがあり、R U V A - 93（大塚化学（株）製）として市販されている。

【0030】

【化1】



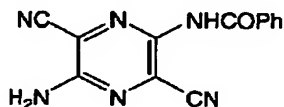
【0031】また、MMAやスチレンとの共重合ポリマーとしても市販されている。このようなものとしては、例えばP U V A - 30 M、P U V A - 30 S（いずれも大塚化学（株）製）があり、さらに使用目的に応じP U V A - 30 M - 30 T、P U V A - 50 M B A - 30 T、P U V A - 50 M E H（いずれも大塚化学（株）製）などとして市販されている。

【0032】これらの有機物系の紫外線吸収剤はシリカ膜と積層して用いられ、その膜厚は1～15μm程度である。

【0033】さらに紫外線吸収剤としては紫外線長波長蛍光変換性有機化合物ないし有機金属錯体分子を用いることができ、このようなものとしては、[Tb(bpy)₂]Cl₃·xH₂O（bpy=2, 2'-ビピリジン）、[Tb(phen)₂]Cl₃·xH₂O（phen=1, 10-フェナンスロリン）、等の希土類平面錯体や下記構造のシンメトリジシアノピラジン誘導体等も有効である。

【0034】

【化2】



【0035】ポリシラザンは、前述のとおり、セラミック前駆体ポリマーであり、これを用いてシリカ膜を形成

するには、大気焼成で450℃以上を要するが、ポリシラザンのウェット状態の塗膜を、触媒存在下に水蒸気酸化を組み合わせることで100℃以下でも緻密なシリカ膜が得られ、プラスチックフィルム等の耐熱性の低い基板にも成膜できる。特に触媒としてトリメチルアミンの5wt%水溶液の蒸気（無相）にポリシラザン塗布液（ポリシラザンのMn100～50000）を25℃で2分気相接触後、95℃80%RH雰囲気下に5分保持することによりシリカ質セラミックが形成される。この方法は前記プラスチック長尺フィルム等へ連続塗布硬化が可能になる。また、例えばMn100～50000のポリシラザンとアセチルアセトナト錯体（Ni、Pt、Pd、Al、Rh等）を加熱反応して得られるグリシドール／ポリシラザン原子比が1.0×10⁻⁶～2の範囲内かつMnが約200～50万の上記錯体付加ポリシラザン流体を50～350℃で低温焼成する方法や、0.5μm以下の金属（Ag、Au、Pd、Ni等）をMn100～50000のポリシラザンに加え、150～370℃で低温焼成することにより、シリカセラミック膜が得られる。具体的な操作は公知の方法による。

【0036】なお、ウェット膜厚は最終膜厚に対して20～30%程度厚くなる。

【0037】上述のように、樹脂基材上にシリカ膜を有する本発明のコーティング体は、樹脂基材とシリカ膜とでなるものもあるが、通常は、樹脂基材とシリカ膜とでなるものを保護部材や反射防止膜あるいは構成部材として有することが多い。特に保護部材や反射防止膜として有する場合は、樹脂基材の一方の面にシリカ膜を設け、他方の面に緩衝接着層を設け、緩衝接着層を介して保護部材や反射防止膜が設けられる本体と接着されるのが一般的である。（以下、シリカ膜と緩衝接着層を設けた樹脂基材を「シリカ膜付ホットメルト材」ともいう。）

【0038】緩衝接着層としては熱可塑性樹脂を用いたものであってもよいが、熱硬化性樹脂を用いたものが好ましく、熱硬化性樹脂と有機過酸化物とを含有することが好ましい。

【0039】熱硬化性樹脂と有機過酸化物を含有する緩衝接着層の熱硬化性樹脂成分としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体〔EVA（酢酸ビニル含有率が15～50wt%程度）〕が挙げられる。

【0040】また、有機過酸化物としては、80℃以上、特に90℃以上の温度で分解してラジカルを生じるものであれば何れのものでもよく、配合時の安定性を考慮に入れば半減時間10時間となる分解温度が70℃以上のものが好ましい。このような熱硬化性有機過酸化物としては、例えば2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキシド；2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン-3；ジ-t-ブチルパーオキシド；2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン；ジクミルパーオ

キサイド； α 、 α' -ビス（ α -ブチルパーオキシソ
プロピル）ベンゼン； n -ブチル-4，4-ビス（ α -
ブチルパーオキシ）バレレート；2，2-ビス（ α -
ブチルパーオキシ）ブタン；1，1-ビス（ α -ブチル
パーオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン；
 α -ブチルパーオキシベンズエート；ベンゾイルパー
オキサイド等を挙げることができ、これらのうちの1種
または2種以上を組み合わせ使用してもよく、その際
の配合比は任意である。熱硬化性有機過酸化物の前記
重合成分100重量部に対する配合比は、好ましくは10
重量部以下、より好ましくは0.5～6重量部である。

【0041】また、必要に応じて硬化促進剤等の添加剤
を加えても良い。例えば、シリカ膜付ホットメルト材を
本体にラミネートする場合、緩衝接着層の抑泡剤、消泡
剤として、 $RSi(OR)_3$ （ $R: C_2H_5$ ）等の構造で
表されるオルガノシラン化合物を上記配合比で6重量部
以下添加することも有効である。このものは、加熱・加
圧工程で前記有機過酸化物と反応して（フリーラジカル
を生じ）、主成分のエチレン酢酸共重合体の架橋剤とな
り、緩衝接着層に取り込まれる。また、シリカ膜付ホ
ットメルト材を重ねたり、丸めたりして保存する場合、
緩衝接着層と基材表面との粘着を防止し、剥離を容易に
する機能がある。

【0042】また、前記の反応型紫外線吸収剤（例えば
大塚化学製RUV-93）を少量のトルエンに溶解添加し、
EVAと一緒に反応させることで、緩衝性接着剤にも
紫外線吸収機能を付与できる。

【0043】緩衝接着層の厚さは、用いる有機過酸化物
や使用環境、目的・用途等により適宜最適な厚さに調整
すればよく、特に限定するものではないが、好ましくは
3～500 μm 、より好ましくは3～50 μm 、特に1
0～40 μm の範囲が好ましい。緩衝接着層の厚みが小
さくなると緩衝効果が得難くなり、膜厚が大きくなると
光の透過率が低下し、打ち抜き時等にバリが発生し易く
なってくる。ただし、接着層は上記基材に比べはるかに
透過率が優れているため、屋外などの高照度下での使用
の際には10000 μm まで使用することも可能であ
る。緩衝接着層の熱圧着後の動的弾性率は、好ましくは
20℃で $5 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 以下、100℃で 1×10^6
 dyn/cm^2 以上、特に20℃で $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^6 \text{ dyn}$
 cm^2 、100℃で $2 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ の範
囲が好ましい。また、熱圧着物の $\tan \delta$ の極大ピーク値
は、好ましくは20℃以下に出現し、特に-100～+
15℃の範囲に出現するものが好ましい。

【0044】緩衝接着層を樹脂基材に設ける手段として
は、塗布あるいは押し出しコート等の公知の方法により
設けることができる。緩衝接着層と樹脂基材全体の厚み
は、好ましくは10～600 μm 、より好ましくは10
～120 μm 、さらには30～90 μm 、特に60～8
0 μm の範囲が好ましい。

【0045】本発明のシリカ膜付ホットメルト材は、好
ましくは緩衝接着層にエンボス加工を施したり、シボが
形成されたものであることが好ましい。このエンボス加
工ないし「シボ」は、本発明のシリカ膜付ホットメルト
材を加圧ラミネートする場合に特に好ましく設けられ、
ラミネート時の搬送方向と同一方向に筋状に設けること
が好ましい。また、貼り合わせに用いる場合には、その
方向は任意であるが、張り合わせる方向や張り合わせる
ものにより最適な方向を選択すればよい。エンボス加工
ないしシボを設けることにより気泡の抜け道が形成さ
れ、気泡の混入が少なくなる。特にロールラミネータに
より加圧ラミネートを行う場合には、ラミネートフィル
ムであるシリカ膜付ホットメルト材をロールラミネータ
のロールに抱かせて本体とニップルする際、ラミネート
方向に沿って気泡が抜けやすくなる。エンボス加工ない
しシボの大きさ、間隔（あるいは密度）等は、特に限定
するものではないが、例えば $R_a = 0.4 \sim 10 \mu m$ 、
特に $0.6 \sim 0.8 \mu m$ 、ピーク-ピーク間の平均間隔
50～180 μm 、特に60～140 μm の範囲が好ま
しい。シボを設ける手段としては、特に限定するもので
はないが、エンボス加工や離形性フィルムに一旦加工し
た後、これを転写しても良い。

【0046】本発明のシリカ膜付ホットメルト材を用い
て得られるコーティング体の構成例を図1に示す。図1
は本発明のコーティング体の構成例である太陽電池モジ
ュールシートの基本構成を示した断面概略構成図であ
る。図において太陽電池セルは可撓性基板2上に、アル
ミニウム等の下部電極3と、アモルファスシリコン等の
シリコン層4、ウレタン系等の第1の絶縁樹脂組成物を
印刷した層間絶縁膜9、ITO（酸化インジウム錫）等
の透明電極膜5、開溝13、ウレタン系等の第2の絶縁
樹脂組成物を印刷したセパレータ10、配線電極11、
スルーホール加工部12、裏面側に銀電極をスクリーン
印刷等により形成したプラス側取り出し電極1およびマ
イナス側取り出し電極（図示せず）を有する。

【0047】そしてこの太陽電池セルの上に本発明のシ
リカ膜付ホットメルト材である緩衝接着層6と基材7と
シリカ膜8とを有し、屋外で使用する場合等、水分や埃
等の進入を防いだり、大気中の O_2 、 NO_x 、その他工業
廃棄ガス等による太陽電池モジュールの腐食に対する対
応が必要な場合等には、セルの下部にも同様に緩衝接着
層6'と基材7'とシリカ膜8'とを有することが好ま
しい。特に、緩衝接着層6とシリカ膜8付基材7が積層
一体化していることは、後述するように軟質ゴムシ
ート状の接着層6をシリカ膜8付基材7と一緒に処理で
きるため作業効率が極めてよくなる。さらに、緩衝接着
層6の内蔵歪みの緩和に起因する、作業時における経時
寸法変形を防止する上でも効果がある。

【0048】シリカ膜付ホットメルト材をラミネートし
た太陽電池モジュールシートは以下のようにして製造す

ることが好ましい。

【0049】太陽電池モジュールシート本体（被ラミネート部材）の上面（受光面）または保護する面と、上記ホットメルト材の緩衝接着層とを合わせ、ロールラミネータ等により、好ましくは温度100～120℃、線圧力20～70 g/cmで熱圧着を行う。なお、ここでは片面ラミネートの場合を例に説明するが、被ラミネート部材や使用環境などによっては両面ラミネートとしてもよく、その場合には、緩衝接着層を被ラミネート部材側に向けて上下で挟み込むようにしてロールラミネータ等により熱圧着すればよい。

【0050】得られた複合シートを所定の大きさに裁断し、オートクレープ等の加熱加圧手段を備えた容器中に収納し、好ましくは乾燥空気あるいはN₂、特にN₂雰囲気下、さらに好ましくは複合シートの面に垂直な方向、つまり上下方向よりほぼ均一に0.01～5.0 kg、特に0.1～5.0 kgの機械圧力を加え、70℃以上、特に140～180℃（加熱時の圧力3～15 kg/cm²となる）で、30～120分間加熱加圧して、熱架橋および脱泡し、また接着の向上を図り、本発明のコーティング体であるラミネート体を得ることができる。この場合、加熱加圧手段による加熱温度、静水加圧圧力は被ラミネート部材やホットメルト材により任意に調節することができ、機械圧力を加えるタイミングも任意であるが、機械圧力は好ましくは加熱後、室温に冷却するまで保持することが好ましい。特に接着層の硬化温度以上、より好ましくは70～100℃に保持し、5～10 kg/cm²で加圧し、15～60分保持して脱泡した後、接着剤の硬化温度以上、より好ましくは100～170℃、特に120～170℃、3～15 kg/cm²、特に5～10 kg/cm²で5～60分間、特に15～60分間保持して熱硬化させることが好ましい。

【0051】このようにロールラミネータを用いてラミネートすることで、例えば太陽電池等の櫛形電極のファインパターンニングや、セル間分断絶縁用ファインパターン等のように、被ラミネート部材上にある凹凸の影響を受け難くなる。すなわち、被ラミネート部材上の構造面と加熱され流動性を増した緩衝接着層が、ロールラミネータの弾性ロールでニップルされながら送られる際に、構造面のパターンの影などに残存しやすい気泡が、弾性ロール間に生じるズリ応力により流体力学的な力を受けて効率的に押し出されることがとなる。

【0052】また、前記ロールラミネータで完全に除去しきれなかった気泡は、前記加熱加圧手段での熱架橋工程で脱泡される。その際、好ましくは前記複合シートの上面（受光面）に、耐熱性の弾性部材シートを積層し、さらにその上に金属板を積層し、これを数枚積層したものに、前記のように上下方向より（ステンレス鋼（SUS）板等の剛性の高い、平滑平坦な平板を介して）エアシリンダ等の加圧手段により機械的に圧力を印加するこ

とが好ましい。これにより、プラスチック基板等に積層されていた各種機能性薄膜の熱収縮、内部応力により任意に変形されていたモジュールがラミネートされ、かつ平滑、平坦に矯正されたデバイスになる。

【0053】このように、加熱、加圧による熱架橋工程で、上記のような積層構造として機械的圧力を加えることで、例えば太陽電池のように、a-Si、ITO、Al合金、層間絶縁膜、封止絶縁保護膜等の複数の異なった構成要素の剛性率や厚みを有し、これが積層一体化されることにより、各層の最終成膜時の熱収縮率、内部応力等がそれぞれ異なる複合シートの、ランダムな変形を容易に矯正することができる。しかも、各複合シートは複数枚積層されているため、同時に多数の平坦化矯正を行うことができ、量産化に有利である。また、塗装等と比較した場合にも表面の平坦、平滑性が極めて良好で、外観的に優れた製品を得ることができ、高付加価値商品等にも好ましく用いることができる。

【0054】積層される耐熱性の弾性部材シートとしては、上記加熱温度に耐えうるものであれば特に限定するものではなく、公知の耐熱性弾性部材から適宜選択して使用することができる。このような弾性部材としては、耐熱性を有するシリコンゴム、フッ素ゴム（バイトン）、フロロシリコンゴム等が挙げられる。この弾性部材シートの厚さは、特に規制するものではないが、通常0.5～10mmの範囲である。

【0055】積層される金属板としては、アルミニウム、SUS、黄銅、銅鉄板等が挙げられるが、特に軽量で熱伝導特性の良いアルミニウムが好ましい。金属板の厚さとしては、特に限定するものではないが、通常0.2～3mmの範囲である。これらの金属板は公知の手段によりアルマイト加工、あるいはクローム、ニッケル、ニッケルクローム等のメッキ、塗装等の表面処理を施しても良い。

【0056】また、太陽電池モジュールシートは図2に示す構成であってもよい。このものは、ポリシラザンを水蒸気酸化して、シリカ膜（ZnO：UVカット剤を含む）24、26をPEN等の透明性ベースフィルム20の両面に形成し、シリカ膜24の下側に透明性導電膜ITO（25）、ZnO（27）、a-Si（23）、特にGaを1～10wt%含むZnO透明導電膜（光閉じこめ効果をねらった。また、a-Si層形成時に水素を含むプラズマ雰囲気さらされITOの失透を防ぐ。）28、Al（金属下地電極）22を積み上げて、太陽電池を構成する透明フィルム基板裏面集積構造のセルである。なお、図示のように、Al下地電極22を保護するために、透明樹脂膜29とポリシラザンから得られたシリカ膜30を積層した保護部材をその下に配置してもよい。

【0057】このような構造において、透明性ベースフィルム裏面に形成された光電変換デバイスの保護膜と

して外界温度、湿度、ガス成分から遮断しデバイス寿命信頼性確保を図ることができる。また、 $a-Si$ 層は、特にITO/ZnO透明電極と良好なオーム接触を形成し、光吸収損失の低減を図るために、光電変換膜として、 $\mu c-Si:H$ [$a-Si$ の水素化微結晶シリコン（ここで、HにBやP等の不純物元素を添加して価電子制御してp型、n型層とし、より効率の良いpin接合のSi系光電変換膜が得られる。）]化が良いが、成膜時に100～200℃の基板の加熱が必要となる。この場合、例えば基材PENフィルム内からのオリゴマー吐出や、フィルム内吸水成分、空気、ガス等の特にプラズマCVD等の真空成膜時のアウトガスを押さえ込むバッシベーション膜として、またPEN基材表面の耐熱性向上のため、予め基材フィルムの片面ないしは両面に上記シリカ膜薄膜を形成する方策もSi光電変換膜の性能を向上させ、透明電極膜、金属電極膜、層間絶縁膜、導電性配線電極膜よりなる太陽電池デバイスの構成薄膜等の均一化、耐環境信頼性保持に有効である。こうした真空成膜（特にプラズマCVD等による成膜）時のバッシベーション膜としての機能は、吸水性、透湿性、酸素透過性の樹脂フィルムのみならず、樹脂（プラスチック）フィルム一般で有効である。また、このようなプラスチック基材を用いた時シリカ膜の有する耐熱性、高いヤング率、硬度の効果で $a-Si$ 成膜時の基板加熱に耐え高品質膜が得られ、基材の軟化、熱収縮、熱膨張を押さえ込み、カール、ベコ等のないきれいな形態が保たれる。

【0058】本発明のコーティング体は、好ましくは上述のような太陽電池モジュールに用いられるものであるが、特に耐候性等を必要とする各種電子デバイスであってよく、シリカ膜付樹脂基材は、例えば光ディスク、液晶ディスプレイ、ELディスプレイの保護膜や保護部材等として用いることができる。

【0059】また、シリカ膜付樹脂基材は、温室の塩化ビニル代替品などとして農業資材に用いることができる。樹脂基材としてポリメチルメタクリレート樹脂を用いれば、使用後において焼却廃棄処分するときの環境負荷の軽減につながり好ましい。

【0060】

【実施例】次に、実施例を比較例とともに示して本発明をより具体的に説明する。

【実施例1】先ず、図1に示すように、ポリエチレンナフタレートフィルム（PEN）の可撓性基板2上に、アルミニウム（またはアルミニウムとステンレスの積層体）の下部電極3を形成した。次いで、pin接合等を有し、光起電力を生じるアモルファスシリコン層4をプラズマCVD法により形成した後、150メッシュポリエステルスクリーンを用いて、前記アモルファスシリコン層4の表面に第1のウレタン系絶縁樹脂組成物を印刷しパターンニングした。これを160℃オープン中にて1

0分間乾燥、熱硬化させ層間絶縁膜9とした。さらに、この上にITO（酸化インジウム錫）をターゲットとし、Arスパッタガスを用いてスパッタ法にてITO透明電極膜5を成膜した。次に、YAGレーザーにより、絶縁あるいは電気接続のための溝や貫通孔形成するためのレーザスクライブによる開溝13を、層間絶縁膜9、ITO透明電極5、アモルファスシリコン層4、下部電極3に行った。さらに、第2のウレタン絶縁樹脂組成物を前記開溝13上にスクリーン印刷し、下部電極3とITO透明電極5とを絶縁するためのセパレータ10を形成し、その上に同様にして導電性カーボンペーストを印刷して配線電極11を形成した。同時にレーザスクライブにより基板を貫通したスルーホール加工部12にも導電性カーボンペーストを埋め込んだ。最後に、裏面側にスルーホールの導電性銀ペーストに接触するようカーボン電極をスクリーン印刷により形成し、プラス側取り出し電極1およびマイナス側取り出し電極（図示せず）を形成し、太陽電池モジュールを得た。

【0061】ここで、ソーラー発電ウォッチ（特願平11-220916号参照）のような装飾的デザイン性が特に厳しく要求される用途や屋内外で周囲とのデザイン性の調和が要求される標識等の用途では、透明電極薄膜（ITO、ZnO等）の示す干渉反射色、時計文字盤等との色差（Lab表色素で） ΔE が5以下、より好ましくは3以下、さらに好ましくは2以下の色調の制御されたカラー層間絶縁膜や、反射率の高い導電性銀ペースト配線電極の表面を上記カラー絶縁膜で覆うことが望ましい。また時計や多機能リモコン用太陽電池電源等で代表される屋内などの低照度下での光発電が主として要求される場合には、静電気破壊によって透明電極と裏面電極間で微妙な短絡領域が形成され、出力電圧の低下や不安定化を生じ、製品信頼性を著しく低下させる場合が多い。その対策としては導電性電極部（裏面電極含む）や受光面透明電極の抵抗を高くして素子部の電界集中を弱める配線電極上部に微粒子シリカ（アエロジル）等を添加分散し、ある程度光拡散性を持たせ入射光の光拡散によりITO薄膜で覆われた干渉色を示す発電膜とその他の部位との色差を目立たなくさせると共に、透明性封止樹脂保護膜に微粒子シリカ膜に微粒子シリカを分散し入射光の光封込効果による出力向上をも相持たせた透光性インキをスクリーン印刷法で配線電極を含む全面に設け熱硬化し、強靱な5～30 μm 程度の保護膜を形成することが好ましい（特願平11-220916号参照）。この場合、ITO透明導電膜と同程度の10～100 Ω /□程度の抵抗値とするため、導電性カーボン、グラファイト化カーボン、微粒子人造グラファイト等、Ag粉よりは抵抗値の高い導電性カーボン系粉末混合体（粒径としては0.1～数10 μm のものでカーボン粉末（高導電性ブラック#3950：三菱化学製）/微粒子人造グラファイト（グラファイト粉末CPB-5000：中

越黒鉛工業社製)を例えば1/3~3/1(重量比)程度の範囲で混合したものを、樹脂溶液(ペースト)中の含有量が25~40vol%となる量として、これを分散気中に入れてよく粉碎混合し、次に、スクリーン印刷用高沸点溶剤に溶解した、ポリエステル樹脂(特にバイロン#220、#630等のOH価の高いポリエステルの混合物:東洋紡製)、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂などの溶液を加え、さらによく分散混合した。次に、樹脂中の-OH基の少なくとも1.2当量以上のイソシアネート[3官能性イソシアネートHDI(ヘキサメチレンジイソシアネート)トリアジン環含有アダクト体:コロネートHX:日本ポリウレタン製]を2液混合型硬化性インキとして使用する。また、同じく多官能性イソシアネートをアセト酢酸エステルでブロックしたブロックイソシアネート[アセト酢酸エステルHDIブロック体(旭化成製)]は、上記溶液に予め添加し、1液型硬化性インキとして使用する。また、樹脂分の20wt%程度のブチル化メラミン、メチル化メラミン等を2液混合型硬化性インキとして使用してもよい。この場合、窒素または空気雰囲気下で160℃、20分の条件下で熱硬化を行う。そして、硬化後のインキ膜のT_gが少なくとも60℃以上で先の透明樹脂封止膜をその上に印刷しても、上記カーボン系導電インキ膜がその溶剤(例えばγ-ブチロラクトン等)に対しても膨潤せず、ITO(ないしZnO)界面との直列抵抗増大を生じない[即ち、透明電極と低シート抵抗のカーボン/微粒子グラファイト混合系を前記架橋性のよい飽和ポリエステル樹脂中に高濃度(カーボン電極に対し30vol%量のカーボン/微粒子グラファイト混合系)に充填し、上記イソシアネート、メラミン樹脂で高密度に架橋することによりカーボン電極は良好なオーム接触が得られ、セルの性能向上に寄与する]、耐溶剤性に優れた完全硬化導電膜であることが必要である。屋内用途太陽電池はこの封止樹脂膜でも特性の信頼性で約3年程度は十分保証できる。

【0062】風雨、紫外線等、過酷な環境にさらされる屋外用途太陽電池においては、本発明を適用する。

【0063】透光性、耐熱性を有する可撓性の樹脂フィルムの基材7(7')として、厚さ125μmのポリメチルメタクリレート樹脂フィルム(住友化学製テクノロイR526:耐熱性PMMA系:T_g101~105℃)を用意した。

【0064】一方、ペルヒドロポリシラザン(M_n=800)のジブチルエーテル溶液(濃度20wt%:東燃(株)製N-V110)中に紫外線吸収性の無機微粒子としてZnO微粒子(平均粒径0.02~0.03μm)を分散し塗布液を調製した。

【0065】この塗布液をジブチルエーテルにて希釈し、ダイコーター、フレキシコーター、グラビアコーター等のいずれかの薄層用コーターにより樹脂フィルムの

基材の7(7')の一方の面上にウェット膜厚で0.6μmの厚さに塗布し、熱風乾燥後、150℃にてインラインでアニールしロールを巻き取った。次に、このロールを連続して90℃80%RH雰囲気条件下で1時間水蒸気酸化するに際して触媒としてトリメチルアミン5wt%水溶液を水蒸気酸化の直後で、ごくわずかに前記ロールにスプレー塗布し、90℃80%RHでシリカ膜に転化し、そのまま連続して110℃で加熱し、完全に水分を除去しシリカ膜を有するフィルムをロール状に巻き取った。これにより、0.5μm厚のシリカ膜8(8')を形成した。ZnOは、このシリカ膜中にて、SiO₂/ZnOの体積比が70~65/30~35となるように塗布液中に添加して用い、得られたシリカ膜を有するポリメチルメタクリレートフィルムは、ZnOの効果で波長400nm以下でフィルム透過率が95%近くカットされることが分光光度計による測定で確認された。

【0066】また、PMMAフィルムの屋外耐候性等による外界からの吸水率も緻密なシリカ膜のバッシベーション効果によりPMMAフィルム内部への水分の侵入が防止され、太陽電池モジュールシートの耐候性結果(後述)が示すように、発電膜、電極膜の錆や変質を防ぎ、極めて電流電圧(I-V)特性劣化の少ないラミネート封止膜を得ることができた。

【0067】また緩衝接着層6(6')として、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂(EVA:酢酸ビニル含有率が15~50重量%程度)に、有機過酸化化物として、ジクミルパーオキシドを、前記EVA100重量部に対して7重量部硬化剤として、さらに微量の硬化促進剤と、脱泡・離型性を持たせるためにエチルトリエトキシシラン等の添加剤を配合したものを作成し、これを前記樹脂フィルム基材7(7')の一方の面に厚さ30μmとなるように塗布し、緩衝接着層6(6')とした。

【0068】前記緩衝接着層の表面をエンボス加工により、表面粗さ計による測定でR_a=0.65μm、R_z(ISO)=2.65μm、S_m=128μm、S=37μmのシボを形成し、シリカ膜付フィルム状ホットメルト材とした。

【0069】なお、この場合、例えば住友化学製スミソープ250等のようなベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤が、基材フィルムにすでに練り込まれている場合や緩衝性接着剤が(例えば大塚化学製反応型紫外線吸収剤RUBA-93を利用するなどして)十分な紫外線カット効果を有する場合はZnOの添加は特に必要はなく、こうした構成は、より緻密なシリカ膜を得る上で好ましい。

【0070】得られたシリカ膜付フィルム状ホットメルト材の緩衝粘着層側の面と、太陽電池モジュールの受光面(ITO透明電極膜側の面)および裏面(可撓性基板側の面)とを合わせて両面から積層し、ロールラミネータの弾性加熱ロールの円周面に沿わせて接触させなが

ら、耐熱ゴムロールの温度を110℃、線圧40g/cmにて熱圧着しながら連続的に走行させ、複合シートを巻き取り、複合太陽電池モジュールを得た。

【0071】得られた、複合体太陽電池モジュールを所定の寸法に分断し、このカットシートの受光面側（樹脂保護フィルム7のシリカ膜8側）に、同程度の大きさの耐熱シリコンゴム（厚さ5mm）を積層し、さらにその上に同程度の大きさのアルミニウム板を積層して一組の積層体とし、これを30組積層したものをオートクレーブ中のエアシリンダーに連結されたSUS平板間に配置した。

【0072】エアシリンダーにより0.3kg/cm²の加圧を行うと共に、オートクレーブを密封し、N₂ガスを充填して90℃まで昇温し、30分間保持した後、さらに100℃まで昇温し、45分間保持して本発明のラミネート体、つまり太陽電池モジュールシートを得た。このときの内部圧力は7kg/cm²であった。

	初期
I _{sc} (mA)	200
V _{oc} (mV)	5.2
I _{ope} (mA)	176
FF	0.53

【0075】過酷な条件においても、特性劣化が小さく、耐候性が著しく改善されることがわかった。

【0076】【比較例1】実施例1のサンプルにおいて、シリカ膜を設けないものとするほかは同様にサ※

	初期
I _{sc} (mA)	210
V _{oc} (mV)	5.1
I _{ope} (mA)	175
FF	0.53

【0078】実施例1のサンプルに比べて、特性劣化が大きいことがわかる。また、シリカ膜による水分の遮断等がされておらず、フィルムの吸水や紫外線光、熱等の過酷な条件下のため、特に受光面側のPMMAフィルムは大きなクラックが入り著しいフィルムの劣化が認められた。

【0079】【実施例2】実施例1において、ポリメチルメタクリレート樹脂フィルム（T_g:101℃）に替えてフッ素含有率が40～60wt%の四フッ化エチレン-エチレン共重合樹脂フィルム（ETFE：アフレックス100N：100μm厚で両面易接着加工処理有り：旭硝子（株）製）を用いた。この片側に実施例1と同様にシリカ膜（ただし、ZnOの添加なし）を形成してから、その上にベンゾトリアゾール反応性紫外線吸収剤（R_{UVA}-93（大塚化学（株）製：3-（2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-ヒドロキシフェネチルメタクリレート）50部とMMA50部との共重合樹脂（重量平均分子量M_w:60,000～70,000）のトルエン30wt%溶液コーティング剤をグラ

*【0073】得られた太陽電池モジュールシート、30サンプルを目視により確認したが気泡は認められず、外觀も良好で、ラミネート層の太陽電池受光面との接着性も熱硬化により非常に良好であった。また、このサンプルそれぞれについて、初期の電池特性と保存環境加速劣化テストを行った。すなわち、短絡電流密度（I_{sc}）、開放電圧（V_{oc}）、機器接続電流（I_{ope}）、形状因子（FF）について、太陽光とスペクトルの近いキセノンランプを3倍に集光し、基板加温、シャワーテストを重ねし、J_OAのa-Si太陽電池光劣化加速テスト条件に準拠し、1800時間まで続けた。試験機は、キセノンウェザオメーター（岩崎電気製XER-W73）を使用し、連続照射とした。放射照度は300～400nmの波長域で180W/m²とした。基板の加熱温度は63℃とした。シャワーは2時間に18分の割合とした。結果を以下に示す。

【0074】

	1800時間後
I _{sc} (mA)	191
V _{oc} (mV)	5.0
I _{ope} (mA)	165
FF	0.50

※サンプルを作製し、同様に特性を調べた。結果を以下に示す。

【0077】

	1800時間後
I _{sc} (mA)	111
V _{oc} (mV)	3.8
I _{ope} (mA)	98
FF	0.29

ビアコーターにて10μm厚（乾燥後）塗布した。このフィルムは380nm以下の紫外線を完全にカットすることが確かめられた。

【0080】このETFEフィルムの未コーティング面に実施例1で使用した緩衝性接着剤EVAと架橋触媒（ジクミルパーオキサイド：EVA100重量部に対し7wt%添加）反応性紫外線吸収剤R_{UVA}-93をEVA100重量部に対し10重量部加えエチルトリキシン他の添加剤と配合したものを厚さ30μmにコーティングし、ラミネートフィルムを得た。これをロールラミネートし、オートクレーブで最高温度160℃で硬化し、太陽電池モジュールシートのラミネート封止を行った。その時の耐候性の結果は実施例1と同様IV特性劣化が少なく十分な保護膜としての効果を示した。

【0081】なお、実施例1のサンプルは、シリカ膜付のポリメチルメタクリレートフィルムを用いているので、実施例2のETFEフィルムに比べて、焼却処分が可能で地球環境保全上有利であるというメリットがある。ETFEはポリマー自体は極めて安定で毒性もない

が、廃棄の際焼却すると有害なフッ化水素ガスが発生し、生物に有害であると同時に焼却炉をいためてしまう欠点がある。そのため、焼却炉に対しその対策を講じる必要があるなど、地球環境保全上不利になる。

【0082】【実施例3】ビニルハウス用のフィルムとして、塩化ビニルの代わりに、スミソープ250（住友化学製）に近い型のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が練り込まれたタイプの125 μ m厚のポリメチルメタクリレートフィルム（住友化学製：テクノロイR526）に実施例1と同様にしてポリシラザンから得られたシリカ膜を0.5 μ m厚に被覆したフィルムを用いてビニルハウスを組み立てた。

【0083】このようなフィルムは塩化ビニルに比べて5倍ほど寿命がのびることがわかった。また、焼却でダイオキシンなどの発生がなく毒性が少ないことがわかった。

【0084】このシリカ膜付PMMAフィルムは上記の農業用塩化ビニルに比べるとはるかに優れた耐候性を示し、ETFE（旭硝子（株）製：アフレックス100N：100 μ m厚品）に近い実地曝露での全光線透過率、ヘイズの安定性、強度劣化の少なさを示した。このことはPMMAフィルムの弱点である吸水性をポリシラザン塗工によるシリカ膜が外界とフィルム表面のバッシベーション膜となり、また紫外線透過性もZnOでカットされ、この点はむしろそのままのETFEより優れていた。しかも、PMMAフィルムを用いたものは、ETFEよりもフィルム価格が安価で焼却処理も無害で行うことができた。

【0085】紫外線吸収機能を有するシリカ膜付PMMAフィルム（125.5 μ m厚）、農業用塩化ビニル（100 μ m厚）、ETFEフィルム（60 μ m厚）について、展張年数（年）に対する全光線透過率（%）、ヘイズ（%）、引張伸度保持率（%）を図3～5に示す。全光線透過率（%）、ヘイズ（%）については、PETフィルム（デュボン社製のマイラー：150 μ m厚）も併せて示し、引張伸度保持率（%）についてはポリオレフィン（PO）フィルム（三井石油化学製の高密度ポリエチレンフィルム：30 μ m厚）についても参考のため併せて示す。

【0086】また、前記のシリカ膜付PMMAフィルム、ETFEフィルムについて、屋外曝露試験データ（機械特性）を調べた結果を表1に示す。

【0087】

【表1】

機械特性	フィルム	曝露試験前	曝露後15年
引張強度(kg/mm ²)	MD	ETFE	6.4
		本発明	5.8
	TD	ETFE	6.6
		本発明	5.4
引張伸度(%)	MD	ETFE	420
		本発明	35
	TD	ETFE	440
		本発明	31
降伏強度(kg/mm ²)	MD	ETFE	2.7
		本発明	6.6
	TD	ETFE	2.6
		本発明	6.1

MD（たて方向）、TD（横方向）

【0088】図1～3、表1から、本発明の効果は明らかである。

【0089】

【発明の効果】本発明によれば、透光性、耐熱性、耐候性に優れ、製造が容易な保護部材等の部材を備えることが可能になるため、例えば太陽電池モジュールに適用した場合、長期にわたる屋外設置などによっても性能の劣化がない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の太陽電池モジュールの基本構成を示した断面概略構成図である。

【図2】本発明の太陽電池モジュールの他の基本構成を示した断面概略構成図である。

【図3】全光線透過率（%）の展張年数（年）に対する変化を示すグラフである。

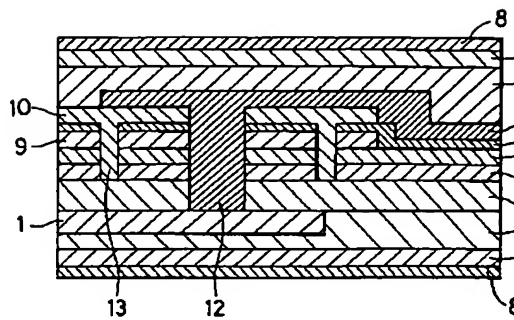
【図4】ヘイズ（%）の展張年数（年）に対する変化を示すグラフである。

【図5】引張伸率保持率（%）の曝露年数（年）に対する変化を示すグラフである。

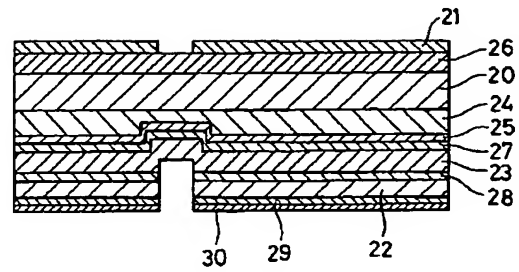
【符号の説明】

- 1 プラス側取り出し電極
- 2、20 可撓性基板（透明性ベースフィルム）
- 3 下部電極
- 4、23 シリコン層（a-Si）
- 5、25 透明電極（ITO）
- 6 緩衝接着層
- 7 基材
- 8、24、26、30 シリカ膜
- 9 層間絶縁膜
- 10 セパレータ
- 11 配線電極
- 12 スルーホール加工部
- 13 開口

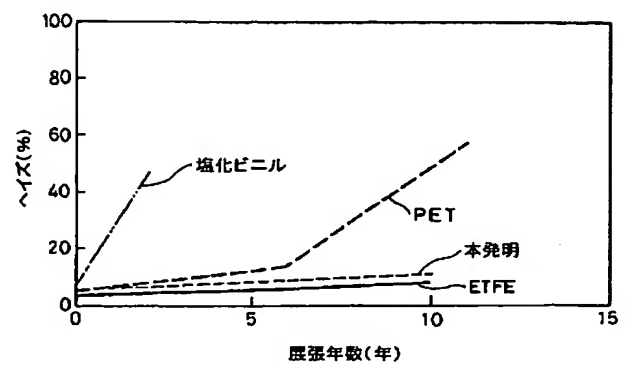
【図 1】



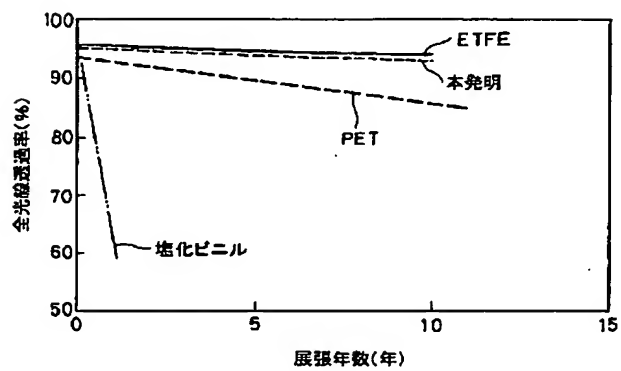
【図 2】



【図 4】



【図 3】



【図 5】

